

Über das reaktive Verhalten von Methyl- und Methylen-Gruppen in Thiazolverbindungen

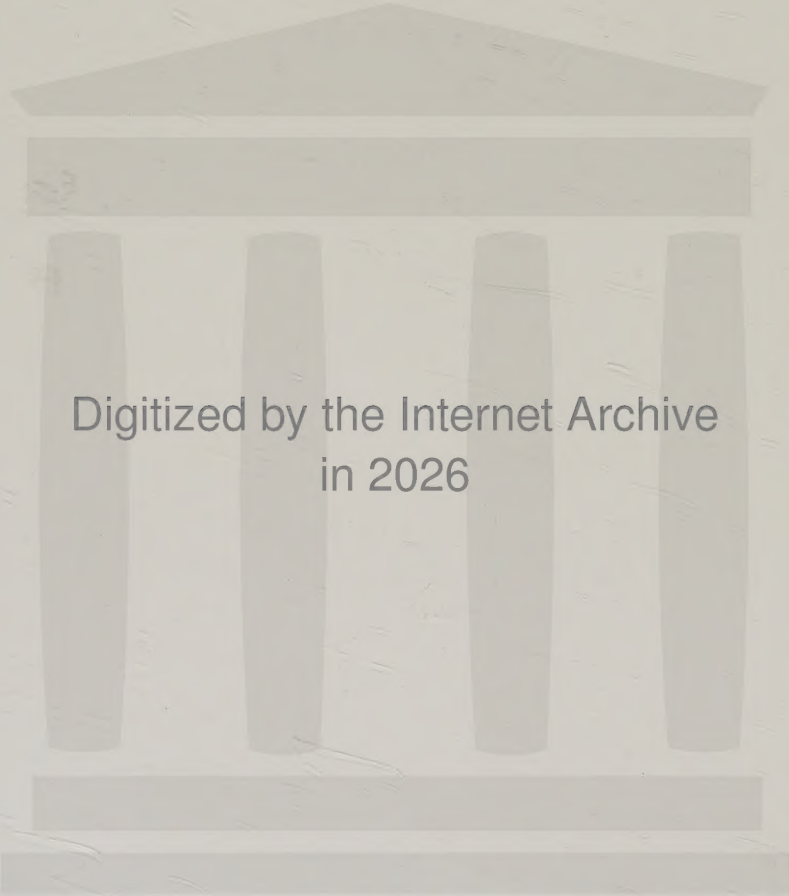
Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

PAUL SCHMIDT
aus Itingen (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1948



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544301_0183

Über das reaktive Verhalten von Methyl- und Methylen-Gruppen in Thiazolverbindungen

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

PAUL SCHMIDT
aus Itingen (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1948

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Erlenmeyer und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 17. Juni 1947.

Prof. Dr. L. Vonderschmitt
Dekan.

Herrn *Paul Schmidt* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 17. Juni 1947 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 17. Juni 1947 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Über das reaktive Verhalten von Methyl- und Methylen-Gruppen
in Thiazolverbindungen*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe im 5-Methyl-thiazol

Bei vergleichenden Untersuchungen über die Eigenschaften von Derivaten des isosteren Verbindungspaares Pyridin und Thiazol zeigte es sich, dass neben vielen Übereinstimmungen auch charakteristische Unterschiede zu finden sind. So konnte gezeigt werden¹⁾, dass die beiden entsprechenden Dicarbonsäuren, die Pyridin-2,3-dicarbonsäure und die Thiazol-4,5-dicarbonsäure im reaktiven Verhalten unähnlich sind, indem bei der Pyridinverbindung die in ortho-Stellung zum Stickstoff, d. h. in 2-Stellung, bei der Thiazolverbindung hingegen die in meta-Stellung zum Stickstoff, d. h. in 5-Stellung befindliche Carboxylgruppe bei höherer Temperatur abgespalten wird.

Da nun sehr häufig gilt — wie z. B. aus dem Verhalten der Pyridin-2-carbonsäure einerseits und des 2-Methyl-pyridin andererseits zu entnehmen ist —, dass in Fällen, wo bei einer Carbonsäure eine leichte Decarboxylierung zu beobachten ist, in der entsprechenden Methylverbindung die CH_3 -Gruppe eine Kondensationsfähigkeit gegenüber Aldehyden aufweist, interessierte uns die Frage, ob auch in der Reihe der in 5-Stellung substituierten Thiazolverbindungen der leicht durchführbaren Decarboxylierung der Thiazol-5-carbonsäure eine Kondensationsfähigkeit der Methylgruppe im 5-Methyl-thiazol (V) entspricht.

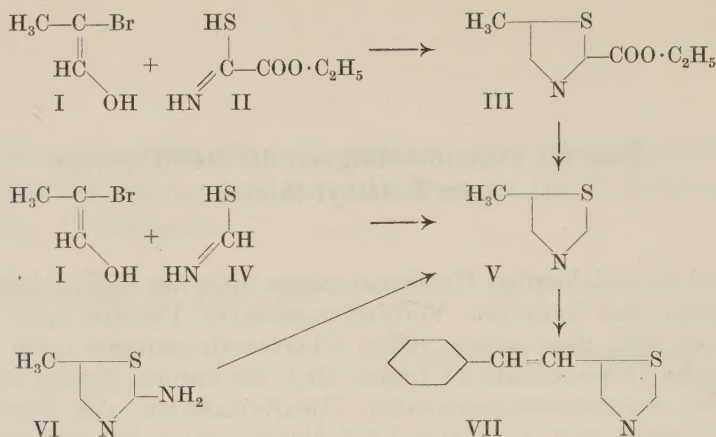
Erwähnt sei, dass für die 2-Stellung im Thiazol diese Beziehung zwischen Decarboxylierung^{2) 3)} und Kondensationsfähigkeit der Methylgruppe³⁾ gilt. Für 5-Methyl-thiazol (V) war hingegen das Gleiche nicht ohne weiteres zu erwarten, da die Methylgruppe hier in meta-Stellung zum Stickstoff und nur zum Schwefel in ortho-Stellung steht.

Bei Versuchen, in welchen Benzaldehyd auf 5-Methyl-thiazol (V) einwirkte, konnten wir in guter Ausbeute ein Reaktionsprodukt isolieren, bei dem es sich wahrscheinlich um das 5-Syryl-thiazol (VII) handelt. Durch dieses Ergebnis wird die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe im 5-Methyl-thiazol belegt.

¹⁾ H. Erlenmeyer und Ch. J. Morel, *Helv.* **25**, 1073 (1942).

²⁾ H. Erlenmeyer, R. Marbet und H. Schenkel, *Helv.* **28**, 924 (1945); H. Schenkel, R. Marbet und H. Erlenmeyer, *Helv.* **27**, 1437 (1944); W. R. Boon, *Soc.* **1945**, 601.

³⁾ H. Kondo und F. Nagasawa, *J. Pharm. Soc. Japan* **57**, 249 (1937); C. **1938**, II, 858; W. H. Mills und J. L. B. Smith, *Soc.* **121**, 2724 (1922).



Das für unsere Versuche benötigte 5-Methyl-thiazol (V), das bisher aus 2-Amino-5-methyl-thiazol (VI) über 2-Chlor-5-methyl-thiazol¹⁾ oder durch Diazotieren und reduzierendes Verkochen²⁾ erhalten wurde, stellten wir nach verschiedenen neuen Methoden dar. Neben der direkten Darstellung aus Thioformamid (IV) und α -Chlor-propionaldehyd oder besser α -Brom-propionaldehyd (I) gelang uns auch die Kondensation von α -Brom-propionaldehyd mit Thiooxamäthan (II) zum 5-Methyl-thiazol-2-carbonsäure-äthylester (III), aus welchem durch Verseifung und Decarboxylierung das 5-Methyl-thiazol (V) entstand.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von 5-Methyl-thiazol (V).

1. α -Chlor-propionaldehyd und Thioformamid (IV).

30 g α -Chlor-propionaldehyd wurden mit 50 g Thioformamid in abs. Äther unter Abdestillieren des Äthers kondensiert, mit 2-n. Sodalösung neutralisiert und ausgeäthert.

Wir erhielten bei 73—75° (43 mm) 2,5 g (8% der Theorie) einer wasserklaren Flüssigkeit, die sich beim Stehen an der Luft bald gelb färbt. Das Pikrat zeigte den Smp. 167°³⁾.

4,049 mg Subst. gaben 5,456 mg CO₂ und 0,947 mg H₂O

C ₁₀ H ₈ O ₇ N ₄ S	Ber. C 36,59	H 2,44%
	Gef. „ 36,77	„ 2,61%

2. α -Brom-propionaldehyd (I) und Thioformamid (IV).

74 g α -Brom-propionaldehyd wurden mit 74 g Thioformamid in absolutem Äther unter Abdestillieren des Äthers kondensiert, mit 2-n. Sodalösung neutralisiert und ausgeäthert.

Wir erhielten bei 70—72° (41 mm) 24 g 5-Methyl-thiazol (V) (30% der Theorie).

¹⁾ J. McLean und D. Muir, Soc. 1942, 383.

²⁾ K. Ganapathi und A. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci. [A] 22, 362 (1945).

³⁾ J. McLean und D. Muir, loc. cit. geben für das Pikrat des 5-Methyl-thiazols 170° an.

3. α -Brom-propionaldehyd (I) und Thio-oxamäthan (II).

20 g α -Brom-propionaldehyd wurden mit 29 g Thio-oxamäthan auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaktion trat bald sehr heftig ein, so dass gekühlt werden musste. Durch Neutralisieren mit 2-n. Sodalösung und Ausäthern erhielten wir 2 g 5-Methyl-thiazol-2-carbonsäure-ester (III) als hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 129° (13 mm).

4,266 mg Subst. gaben 7,67 mg CO₂ und 2,05 mg H₂O

4,46 mg Subst. gaben 0,332 cm³ N₂ (26°, 734 mm)

C₇H₉O₂NS Ber. C 49,10 H 5,30 N 8,18%

Gef. „ 49,07 „ 5,37 „ 8,21%

Der 5-Methyl-thiazol-2-carbonsäure-äthylester (III) konnte durch Verseifung mit alkoholischer KOH und Decarboxylierung bei ca. 140° zum 5-Methyl-thiazol (V) abgebaut werden. Das decarboxylierte Produkt ergab ein Pikrat, das bei 167° schmolz und mit dem oben erwähnten Pikrat des 5-Methyl-thiazols keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

II. 5-Styryl-thiazol (VII) aus 5-Methyl-thiazol (V) und Benzaldehyd.

8 g 5-Methyl-thiazol wurden mit 10 g Benzaldehyd und 0,9 g wasserfreiem ZnCl₂ während 15 Stunden im Bombenrohr auf 160° erhitzt.

Der Inhalt des Bombenrohrs wurde in konz. HCl aufgenommen, verdünnt und der überschüssige Benzaldehyd durch Ausäthern entfernt. Nach Neutralisation mit 2-n. Sodalösung wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Die verbleibende rötliche Flüssigkeit (5 g) bestand aus 5-Methyl-thiazol (2 g) und einem schwach gelben Öl (1,5 g) vom Sdp. 125° (1 mm). Die Analyse dieses Öls stimmte auf Styryl-thiazol.

3,07 mg Subst. gaben 0,200 cm³ N₂ (22°, 728 mm)

C₁₁H₉NS Ber. N 7,48 Gef. N 7,22%

Das 5-Styryl-thiazol gab ein Pikrat mit dem Smp. 158°.

4,010 mg Subst. gaben 7,23 mg CO₂ und 1,13 mg H₂O

2,55 mg Subst. gaben 0,303 cm³ N₂ (25°, 742 mm)

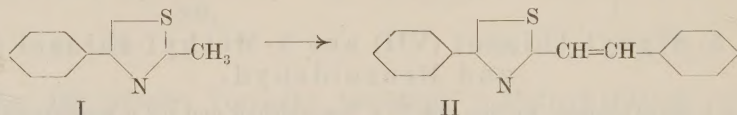
5,30 mg Subst. gaben 0,382 mg S

C₁₇H₁₂O₇N₄S Ber. C 49,04 H 2,91 N 13,46 S 7,70%

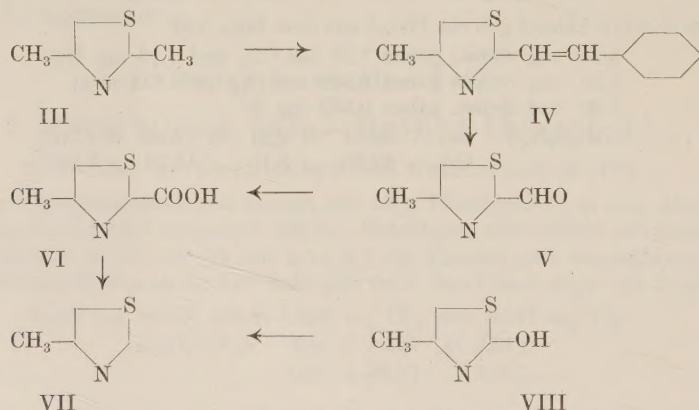
Gef. „ 49,20 „ 3,15 „ 13,28 „ 7,20%

Über die Kondensationsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe in Thiazolverbindungen

Die Kondensationsfähigkeit von 2-Methylthiazolverbindungen gegenüber Benzaldehyd wurde erstmals von *Mills* und *Smith*¹⁾ nachgewiesen, die aus 2-Methyl-4-phenylthiazol (I) und Benzaldehyd 2-Styryl-4-phenylthiazol (II) erhielten. Für die Struktur des Kondensationsprodukts erbrachten die Autoren keinen direkten Beweis.



In analoger Weise stellten *Kondo* und *Nagasawa*²⁾ aus 2,4-Dimethylthiazol (III) und Benzaldehyd eine Styrylverbindung IV dar, deren Konstitution sie sicherstellten durch Ozonisierung an der Doppelbindung, Aufspalten des Ozonids zum 4-Methylthiazol-2-aldehyd (V), Oxydation des letzteren zur 4-Methylthiazol-2-carbonsäure (VI) und Decarboxylierung zum 4-Methylthiazol (VII), das sie zum Vergleich aus 2-Oxy-4-methylthiazol (VIII) synthetisierten³⁾.



Auf Grund dieser Befunde wurde es auch wahrscheinlich, dass dem von *Schuftan*⁴⁾ aus 2,4-Dimethylthiazol und Formaldehyd er-

¹⁾ *W. H. Mills* und *J. L. B. Smith*, *Soc.* **121**, 2724 (1922).

²⁾ *H. Kondo* und *F. Nagasawa*, *J. pharm. Soc. Japan* **57**, 249 (1937); *C.* **1938** II, 858.

³⁾ Über die analog verlaufende Kondensation von 2-Methylcyclohexenothiazol mit Benzaldehyd vgl. *H. Erlenmeyer* und *M. Simon*, *Helv.* **25**, 362 (1942). Die Kondensationsreaktionen quaternärer Salze von 2-Methylthiazolderivaten sind hier nicht berücksichtigt.

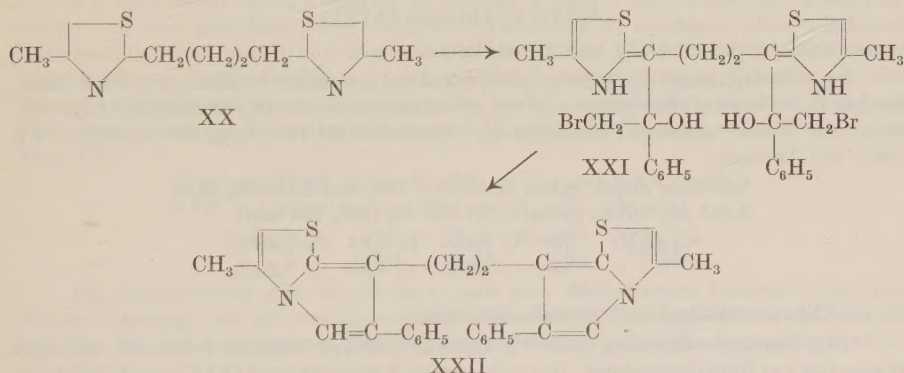
⁴⁾ *A. Schuftan*, *B.* **27**, 1009 (1894).

haltenen und als 2-Methyl-4-(β -oxyäthyl)-thiazol bezeichneten Produkt die Struktur eines 2-(β -Oxyäthyl)-4-methylthiazols zukommt.

Der Strukturbeweis von *Kondo* und *Nagasawa*¹⁾ muss als sehr umständlich angesprochen werden und setzt überdies die Synthese des beim Abbau entstehenden Thiazolderivats auf anderem Wege voraus. Wir²⁾ versuchten daher, die bei den Kondensationen mit 2-Methylthiazolderivaten und Benzaldehyd entstehenden 2-Styrylthiazolverbindungen durch direkte Synthese aus Zimtsäurethioamid und Halogenacetylverbindungen zu erhalten.

So wurde das oben erwähnte 2-Styryl-4-methylthiazol (IV)¹⁾ direkt aus Chloraceton und Zimtsäurethioamid erhalten und erwies sich auf Grund seiner Eigenschaften als identisch mit dem in der Literatur beschriebenen Präparat. Um zu prüfen, ob die Kondensationsfähigkeit der 2-ständigen Methylgruppe nicht etwa durch die Substituenten in 4- oder 5-Stellung bedingt ist, stellten wir schließlich noch 2-Styrylthiazol (XIX) aus 2-Methylthiazol (XV) und Benzaldehyd dar und belegten seine Konstitution durch direkte Synthese aus Chloracetaldehyd und Zimtsäurethioamid.

Es war zu erwarten, dass auch eine in 2-Stellung des Thiazolkerns befindliche Methylengruppe Kondensationsreaktionen eingehen würde. In Analogie zu den Versuchen von *Kondo* und *Nagasawa*³⁾ mit 2,4-Dimethylthiazol und ω -Bromacetophenon untersuchten wir das Verhalten einer Verbindung, die zwei Methylengruppen in 2-Stellung zu Thiazolkernen enthält, des α , ω -Di-(4-methylthiazolyl-2)-n-butans (XX)⁴⁾, gegenüber ω -Bromacetophenon.



Wir erhielten so in zwei Stufen das symmetrische Di-[4-methyl- Δ^4 -thiazolino-2,3:1', 2'-(4'-phenylpyrrolyl-3')]äthan (XXII).

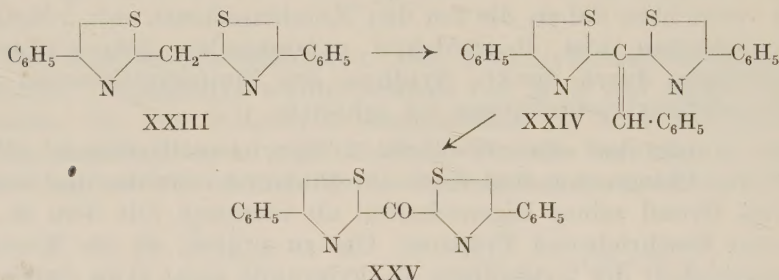
1) *H. Kondo* und *F. Nagasawa*, J. pharm. Soc. Japan **57**, 249 (1937); C. **1937** II, 858.

2) Siehe auch Diss. *O. Weber*, Basel 1947.

3) *H. Kondo* und *F. Nagasawa*, J. pharm. Soc. Japan **57**, 308 (1937); C. **1938** II, 859.

4) *H. Erlenmeyer* und *G. Bischoff*, loc. cit.

Im Di-(4-phenylthiazolyl-2)-methan (XXIII)¹⁾ liegt eine Methylengruppe vor, die sich in 2-Stellung zu zwei Thiazolkernen befindet. Es gelang leicht, aus dieser Verbindung mit Benzaldehyd zum entsprechenden Styrylderivat XXIV zu gelangen und dieses über das Ozonid in das Di-(4-phenylthiazolyl-2)-keton (XXV) überzuführen.



Experimenteller Teil.

2-Styryl-4-methylthiazol (IV).

2 g Zimtsäurethioamid und 2 g Chloraceton wurden 30 Minuten am Rückfluss auf 120° erhitzt. Dann wurde mit 30 cm³ 2-n. HCl versetzt, zur Entfernung von Ausgangsmaterial ausgeäthert, mit 2-n. NaOH neutralisiert und das 2-Styryl-4-methylthiazol (IV) in Äther aufgenommen. Nach Umkrystallisieren des Ätherrückstands aus Petroläther erhielt man 1,2 g (50% der Theorie) weisse Nadeln vom Smp. 70° (Lit.²⁾ 69,5°).

4,370 mg Subst. gaben 11,43 mg CO₂ und 2,16 mg H₂O

3,99 mg Subst. gaben 0,240 cm³ N₂ (21°, 741 mm)

C₁₂H₁₁NS Ber. C 71,60 H 5,51 N 6,96%

Gef. „ 71,37 „ 5,53 „ 6,81%

2-Styryl-thiazol (XIX).

a) aus 2-Methylthiazol (XV) und Benzaldehyd.

3 g 2-Methylthiazol³⁾, 4 g Benzaldehyd und 0,3 g wasserfreies ZnCl₂ wurden 6 Stunden am Rückfluss auf 180° erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt krystallisierte aus 50 cm³ warmem Petroläther in weissen Nadeln vom Smp. 59°. Ausbeute 2 g (36% der Theorie).

4,978 mg Subst. gaben 12,915 mg CO₂ und 2,168 mg H₂O

3,625 mg Subst. gaben 0,237 cm³ N₂ (23°, 730 mm)

C₁₁H₉NS Ber. C 70,55 H 4,84 N 7,48%

Gef. „ 70,80 „ 4,87 „ 7,24%

b) aus Chloracetaldehyd und Zimtsäure-thioamid.

10 g Zimtsäure-thioamid und 6 g Chloracetaldehyd wurden 1 Stunde auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt. Das entstandene 2-Styrylthiazol (XIX) wurde wie beim 2-Styryl-4-methylthiazol beschrieben aufgearbeitet und in 75 cm³ warmem Petroläther aufgenommen. Nach kurzem Stehen bei -12° erhielt man weisse Nadeln vom Smp. 59°; sie erwiesen sich auf Grund einer Mischprobe als identisch mit Präparat a). Ausbeute 5 g (44% der Theorie).

¹⁾ H. Lehr, W. Guex und H. Erlenmeyer, Helv. **27**, 970 (1944).

²⁾ H. Kondo und F. Nagasawa, J. pharm. Soc. Japan **57**, 249 (1937); C. **1938** II, 858.

³⁾ Siehe unten.

Das Pikrat wurde in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 198—199°.

4,220 mg Subst. gaben 7,57 mg CO₂ und 1,08 mg H₂O
 3,060 mg Subst. gaben 0,377 cm³ N₂ (26°, 727 mm)
 C₁₁H₅NS, C₆H₃O₇N₃ Ber. C 49,04 H 2,91 N 13,46%
 Gef. „ 48,96 „ 2,86 „ 13,45%

α , ω -Di-(4-methyl-thiazolyl-2)-n-butan (XX).

Die Base, aus dem Hydrochlorid¹⁾ durch Versetzen mit Sodalösung und Aufnehmen in Äther isoliert, ist eine klare, ölige Flüssigkeit, die in Eis-Kochsalzmischung zu weissen Krystallen vom Smp. 12° erstarrt. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung bildet sich ein Di-pikrat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 172° schmilzt.

1,809 mg Subst. gaben 0,259 cm³ N₂ (23°, 736 mm)
 C₁₂H₁₆N₂S₂, 2 C₆H₃O₇N₃ Ber. N 15,77 Gef. N 15,99%

1,8-Dibrom-2,7-dioxy-2,7-diphenyl-3,6-di-(4'-methylthiazolyl-2')-n-octan (XXI).

2,5 g XX wurden mit 3,1 g ω -Bromacetophenon 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die resultierende braune Schmiere wurde in 50 cm³ siedendem absolutem Alkohol gelöst. Nach mehrstündigem Stehen bei -12° wurde der entstandene gelbliche Krystallbrei abgenutscht, im Vakuum über CaCl₂ getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Man erhält so 6 g (92% der Theorie) silberglänzende Blättchen, welche sich von 180° an zersetzen.

1,61 mg Subst. gaben 0,064 cm³ N₂ (23°, 741 mm)
 3,402 mg Subst. verbrauchten 1,49 cm³ AgNO₃ (f = 0,568)
 C₂₈H₃₀O₂N₂Br₂S₂ Ber. N 4,31 Br 24,57%
 Gef. „ 4,47 „ 24,88%

Symm. Di-[4-methyl- Δ^4 -thiazolino-2,3: 1',2'-(4'-phenylpyrrolyl-3')]-äthan (XXII).

1 g XXI wurde mit 2 g Na₂CO₃ in 200 cm³ Wasser 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und vom gebildeten Harz abfiltriert. Das erkaltete milchige Filtrat wurde mit NaCl gesättigt und mit 70 cm³ Essigester ausgeschüttelt. Die mit Na₂SO₄ getrocknete Essigesterlösung wurde im Vakuum auf ca. 10 cm³ eingengt. Beim Erkalten schieden sich bräunliche Krystalle aus. Diese, sowie das zuerst ausgeschiedene Harz, ergaben beim Umkrystallisieren aus Essigester insgesamt 0,1 g (14% der Theorie) weisse Nadeln vom Smp. 185°.

3,840 mg Subst. gaben 10,492 mg CO₂ und 1,825 mg H₂O
 4,461 mg Subst. gaben 0,254 cm³ N₂ (23°, 736 mm)
 C₂₈H₂₄N₂S₂ Ber. C 74,30 H 5,34 N 6,19%
 Gef. „ 74,56 „ 5,32 „ 6,36%

Als Pyrrolderivat gibt die Substanz mit dem *Ehrlich'schen* Reagenz²⁾ eine rot-violette Färbung; ein mit verdünnter HCl befeuchteter Fichtenspan³⁾ wurde von den Dämpfen der Substanz gerötet. Die Ausgangsmaterialien gaben die Farbreaktion nicht.

1-Phenyl-2-di-(4'-phenylthiazolyl-2')-äthylen (XXIV).

5 g Di-(4-phenylthiazolyl-2)-methan (XXIII), 6,5 g Benzaldehyd und 1 g wasserfreies ZnCl₂ wurden 3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von entstandener Benzoesäure und ZnCl₂ mit 125 cm³

¹⁾ H. Erlenmeyer und G. Bischoff, loc. cit.

²⁾ Vgl. Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. 1, S. 66, Leipzig 1934.

³⁾ Vgl. C. Neuberg, C. 1904 II, 1435.

n. NaOH ausgewaschen, die zurückbleibende rote Schmiere in 300 cm³ Äther aufgenommen und zur Entfernung von Verunreinigungen filtriert. Der Ätherrückstand, ein rotes Öl, wurde zur Entfernung von Benzaldehyd mit 20 cm³ Petroläther ausgeschüttelt. Der Rückstand war eine braune Schmiere, die nach kurzem Stehen krystallinisch erstarrte. Er wurde mit 10 cm³ Alkohol digeriert und abgenutscht. Nun löste man in 150 cm³ siedendem Alkohol und kochte unter Zusatz von Tierkohle kurz auf. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren von 120 cm³ Alkohol im Vakuum erhielt man 2,3 g (37% der Theorie) orange Krystalle vom Smp. 125—127°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle erhielt man gelbe Krystalle vom Smp. 127°.

3,283 mg Subst. gaben 8,875 mg CO₂ und 1,387 mg H₂O

4,247 mg Subst. gaben 0,245 cm³ N₂ (23°, 736 mm)

C₂₆H₁₈N₂S₂ Ber. C 73,90 H 4,29 N 6,60%

Gef. „ 73,77 „ 4,73 „ 6,44%

Di-(4-phenylthiazolyl-2)-keton (XXV).

In eine Lösung von 0,5 g XXIV in 50 cm³ trockenem Chloroform wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz während 45 Minuten Ozon eingeleitet, wobei die ursprünglich rote Lösung gelb wurde. Das Chloroform wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum abdestilliert, das zurückbleibende gelbe Öl mit 150 cm³ Eiswasser versetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei schieden sich gelblichrote Krystalle aus, die abgenutscht wurden. Das Filtrat roch nach Benzaldehyd. 0,1 g der Krystalle wurden in 50 cm³ heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten erhielt man gelbliche Schuppen, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 194—195° schmolzen. Ausbeute 0,3 g (73% der Theorie).

4,027 mg Subst. gaben 9,691 mg CO₂ und 1,271 mg H₂O

3,458 mg Subst. gaben 0,246 cm³ N₂ (24°, 732 mm)

C₁₉H₁₂ON₂S₂ Ber. C 65,60 H 3,46 N 8,04%

Gef. „ 65,67 „ 3,53 „ 7,88%

Phenylhydrazon von XXV.

0,1 g des Ketons XXV gaben nach 12-stündigem Stehen mit 0,5 g Phenylhydrazin orange-gelbe Krystalle. Sie wurden abgenutscht, mit 10 cm³ n. HCl und 20 cm³ Alkohol ausgewaschen und aus 5 cm³ siedendem Pyridin umkrystallisiert, wobei man gelbe Blättchen vom Smp. 244—245° erhielt.

2,562 mg Subst. gaben 0,285 cm³ N₂ (23°, 743 mm)

C₂₅H₁₈N₄S₂ Ber. N 12,78 Gef. N 12,55%

Curriculum vitae.

Am 25. November 1920 wurde ich, *Paul Schmidt*, von Itingen, Baselland, als Sohn des im Sommer 1946 verstorbenen Wilhelm Schmidt-Amberg, gewesener Rektor der Bezirksschule, in Therwil geboren.

Zuerst besuchte ich die Primarschule in Therwil und später das Kollegium in Schwyz, wo ich im Juni 1940 die Matura Typus B bestand.

Nachdem ich längere Zeit Militärdienst geleistet hatte, immatrikulierte ich mich im Sommer 1941 an der Universität Basel und begann mein Chemiestudium unter der Leitung von Herrn Prof. H. Erlenmeyer. Im Januar 1944 bestand ich mein Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Dann arbeitete ich bei Herrn Prof. P. Ruggli und legte im Herbst 1945 mein Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich mit meiner Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer. Die Nebenfachexamina bestand ich in Physik, Mineralogie und physikalischer Chemie.

Während meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Prof. und Dozenten:

H. Erlenmeyer, A. Hagenbach, P. Ruggli, P. Huber, M. Reinhard, W. Kuhn, T. Reichstein, K. Wizinger, E. Miescher, P. Buchner, E. Schlittler.

Allen diesen Herren möchte ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen herzlich danken.

